

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-172478

(43)Date of publication of application : 16.07.1988

(51)Int.Cl.

H01L 35/34

(21)Application number : 62-004421

(71)Applicant : NISSAN FUERO DENSHI:KK  
KOMATSU ELECTRON KK

(22)Date of filing : 12.01.1987

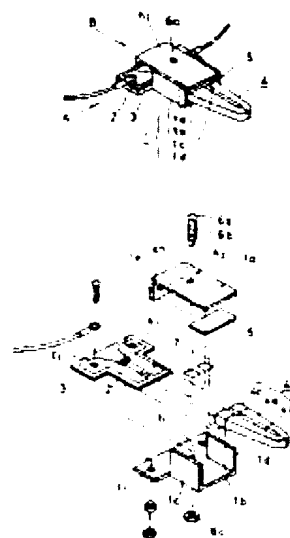
(72)Inventor : MORI ISAKATA  
IMAI TSUTOMU  
KONNO AKIHIRO  
YAMADA MICHIO

## (54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC GENERATOR ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a conductive film characterized by high electric junction property and adhesive strength, by applying a conductive paste comprising metal powder and borosilicate glass powder, and hardening the paste.

**CONSTITUTION:** A conductive paste is prepared by adding a 30 wt. % organic vehicle to a mixture, wherein borosilicate lead glass powder is mixed with silver-palladium metal powder including 10 wt. % palladium at a mixing ratio of 10:9. The conductive paste is applied on low-temperature-side terminal parts 4a and 4b of a U-shaped thermoelectric generator element 4 comprising iron silicate by a dipping method. The paste is dried and then burned and a conductive film 4c is formed. A tungsten pattern is formed on an alumina ceramic plate, which is cut in a T shape. Thereafter, nickel plating is performed. An electrode wiring pattern 2 is formed and a heat sink 3 is formed. The conducting film 4c is formed so that adhesion is excellent and electric junction property is excellent, and the reliability is high.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-172478

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 L 35/34識別記号 庁内整理番号  
7131-5F

④ 公開 昭和63年(1988)7月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 熱電発電素子の製造方法

⑭ 特 願 昭62-4421

⑮ 出 願 昭62(1987)1月12日

⑯ 発 明 者 森 勇 鋼 神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エレクトロニクス株式会社内  
⑯ 発 明 者 今 井 勉 神奈川県平塚市四之宮2597番地 小松エレクトロニクス株式会社内  
⑯ 発 明 者 今 野 顕 宏 千葉県船橋市坪井町722番地1 有限会社日産フェロ電子内  
⑰ 出 願 人 有限会社 日産フェロ電子 千葉県船橋市坪井町722番地1  
⑰ 出 願 人 小松エレクトロニクス株式会社 神奈川県平塚市四之宮2597番地

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱電発電素子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) P型の鉄硅化物とN型の鉄硅化物とをその一端側でPN接合を形成するように固着してなる熱電発電素子の陽極側端部および陰極側端部に

銀(Ag)およびパラジウム(Pd)を主成分とする金属粉末と、

ホウ硅酸系ガラス粉末と、

有機ビヒクルと

からなる導電性ペーストを塗布し、焼成し、導電性被膜を形成する工程を含むことを特徴とする熱電発電素子の製造方法。

(2) 前記導電性ペーストの金属粉末の混合比は、銀60～99重量%とパラジウム1～40重量%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第

(1)項記載の熱電発電素子の製造方法。

(3) 前記導電性ペーストのホウ硅酸系ガラス粉末と金属粉末との混合比が0.5:99.5～20:80の範囲にあるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第(2)項記載の熱電発電素子の製造方法。

(4) 前記金属粉末とホウ硅酸系ガラス粉末とを主成分とする固形成分と有機ビヒクルとの混合比が

90:10～40:60の範囲にあるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第(3)項記載の熱電発電素子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱電発電素子の製造方法に係り、特にその端子への導電性被膜の形成に関する。

(従来技術およびその問題点)

例えば、鉄硅化物(FeSi<sub>2</sub>)に夫々マンガン(Mn)またはコバルト(Co)等の適性不純物を添加したP型半導体とN型半導体とを直接粉

末成形接合して形成した熱電発電素子は、温度差を与えるだけで簡単に起電力を生じ、優れた耐熱性、耐酸化性を呈し安定な特性を維持できることから、熱エネルギーの有効利用化への要求が高まっている今日、実用化が期待されているデバイスである。

従来、この熱電発電素子と外部回路との接続には、第6図に示すごとく、熱電発電素子の低温側にある陽極側端部および陰極側端部に夫々補強剤11とともにその一端を埋設されたリード線12が用いられていた。

しかしながら、この熱電発電素子のリード線との接合部は、熱的および機械的ストレスのいずれにも弱いという欠点があった。

また、このような熱電発電素子の起電力は、高温側であるPN接合部と、低温側である陽極側および陰極側端部との温度差 $\Delta t$ によって決まる。したがって効率良く電気エネルギーを獲得するためには、低温側である陽極側および陰極側端部の放熱性を高めることが重要な課題となる。

よって熱電発電素子の低温側端部をパターン上に当接せしめた放熱板が常に押圧された状態で挟み込まれており、素子と外部接続端子(電極配線パターン)との電気的接触性および素子と放熱ケースとの熱接触性が良好となる。

しかしながら、ここで問題となるのは熱電発電素子の端部を陰極側端子および陽極側端子とするための導電性被膜の形成方法である。

通常、直接粉末成形接合によって形成した熱電発電素子は空気中で焼成されるため表面に薄い自然酸化膜が生成されている。したがって、従来はつぎに示すような方法がとられていた。

もっとも一般的なのは、エッチングによって先端部の自然酸化膜を除去した後、メッキを行なう方法である。この方法は湿式方法であるため、粉末焼結体でありポーラスな表面をもつこのような素子に用いた場合、薬品が浸透しやすく残渣が残って腐蝕の原因となる等の問題があった。

そこで、乾式法として、表面の自然酸化膜をサンドブラストによって除去した後、メタル溶射を

そこで、熱電発電素子の端部を金属製のケースで覆い、ケース内に接着剤等を充填して外部接続端子を埋設する等、さまざまな工夫がなされている。

しかしながら、いずれも組立て工程が複雑で、熱的あるいは機械的ストレスに対する耐性は依然として十分ではなく、接触不良を生じたりすることが多く、これが信頼性を低下させる原因となっていた。

そこで本発明者らは熱電発電素子の低温側端部を導電性被膜で被覆し、夫々一端側に前記低温側端部が当接するとともに他端側が外部接続端子となるように形成された2つの配線パターンを有する放熱板上に、前記熱電発電素子の該低温側端部を載置した状態で放熱ケースの上板と底板とで挟み圧着固定した後、全体を加熱し、前記導電性被膜と前記配線パターンとを融着せしめるようにした組立て方法を提案している。(特願60-241187)

この方法によれば放熱ケースの上板と底板とに

行なう方法も用いられている。この方法は、作業性が悪い上、形成された導電性被膜は歪みが生じて熱電発電素子側に有害なクラックを生じやすい。

このように、熱電発電素子への導電性被膜(電極)の形成にはいろいろな問題があった。

そこで、導電性被膜を形成することなくホウ化物系のフラックスを使って、外部接続端子を具えた配線パターン上に熱電発電素子を直接半田付する方法も提案されている。しかしながら、この方法では、半田付温度を高く(600℃以上)しなければならない上、外見が悪いという問題があった。

本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、形成が容易で鉄硅化物熱電発電素子の電極接合の信頼性を高めることのできる導電性被膜の形成方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明では、銀(Ag)およびパラジウム(Pd)からなる金属粉末と、ホウ硅酸系ガラス粉末とを有機ビヒクルに混練してなる導電性ベ

ーストを塗布し、焼成することによって硬化せしめることにより鉄硅化物熱電発電素子の陰極側および陽極側端部に、電気接触性の良好な導電性被膜を形成するようにしている。

#### 〔作用〕

ここで、銀およびパラジウムを主成分とする金属粉末は、固有抵抗が低く、半田くわれが少ない導電性成分を提供するものであり、ホウ硅酸ガラス粉末は、素子材料である鉄硅化物との適合性が良く、素子との接着力の高い導電性被膜形成を提供する。

また、有機ビヒクルは被膜形成の工程を通じて粉体成分の均一分散を保持するとともに塗布に適した粘度調整を提供する。

これらの成分を混合、混練して得られた導電性ペーストを素子材料に塗布、乾燥、焼成することにより、極めて容易に電氣的接合性が高くかつ接合強度のすぐれた導電性被膜が形成される。

なお、この導電性ペーストにおいて金属粉末は、銀を60～99重量%とパラジウムを1～40重

素子からの電流の取り出し特性が悪くなるという問題があった。

また、有機ビヒクルは焼成工程において蒸発してしまう成分であるが、固形成分—すなわち銀とパラジウムとよりなる金属粉末とホウ硅酸系ガラス粉末—と有機ビヒクルとの混合比は、90：10～40：60の範囲とするのが望ましい。有機ビヒクルは例えばセルローズ誘導体、特にエチルセルローズ、ポリアクリレートまたはメタクリレート、ポリエステル、ポリオレフィン等の結合剤や合成樹脂等を単独に用いても2種以上を混合してもよく、更に必要に応じて粘度調整剤としてバイン油、テルピネオール、酢酸ブチルカルビトール等の溶剤を混合して使用することができる。

なお、ホウ硅酸系ガラスとしては、ホウ硅酸鉛、ホウ硅酸亜鉛、ホウ硅酸バリウム、ホウ硅酸カルシウム、ホウ硅酸アルミニウム等があるが、これらに酸化ジルコン( $ZrO$ )、酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化ナトリウム( $Na_2O$ )、酸化カリウム( $K_2O$ )等、通常のガラス用添加剤

量%とするのが望ましく、必要に応じてビスマス(Bi)、銅(Cu)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)マンガン(Mn)等の金属の酸化物を数%程度添加するようにしてもよい。

ここで、この金属粉末中、パラジウムの含有率が1%以下となると、素子と基板とを半田付けによって接合する場合、導電性被膜が半田に溶解される所謂“半田くわれ”現象が著しくなり、実質上使用に耐えられなくなってしまう。また、パラジウムの含有率が40%以上であると、半田が濡れにくくなるとともに、著しく高価となり実用性が失われるという不都合があった。

さらに、ガラス粉末と金属粉末の混合比は0.5：99.5～20：80の範囲となるようにするのが望ましい。ここで、ガラス粉末はバインダーとして作用しているため含有率が、この範囲よりも少ないと密着力が小さく、剥離しやすいまた、ガラス粉末の含有率がこの範囲より多いと素子と導電性被膜との間の直列抵抗が高くなり、

を加えてもよい。

以上のような組成をもつ導電性ペーストを、ディップ(浸漬)法または印刷法等により塗布し、80～150℃の雰囲気中で乾燥した後、600～900℃中で2～120分間焼成する。

これにより、電氣的特性が高く、信頼性の高い接合を行なうことができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明実施例の熱電発電装置の製造方法について図面を参照しつつ詳細に説明する。

この方法では、鉄硅化物熱電発電素子(以下熱電発電素子)の陰極側端部および陽極側端部に、導電性ペーストを塗布し、焼成することにより導電性被膜を形成し、陰極側端子および陽極側端子を構成し、放熱ケース内の外部接続端子との電氣的接続性を高めるようにしている。

第1図は、本発明実施例の熱電発電装置の全体斜視図、第2図は、同装置の分解説明図、第3図および第4図は、夫々第1図のRおよびB方向からの側面図、第5図は、放熱ケースの1部を示す

図である。

この熱電発電装置は、上板1aとT字状の底板1bとを具えたステンレス製の放熱ケース1と、2つの電極配線パターン2を具え、該底板1bと面接触するほぼ同一形状のアルミナセラミック板からなる放熱板3と、該放熱板3上の電極配線パターン2上の所定位置に前述の導電性ペーストを用いて形成した導電性被膜4cで被覆した低温側端部4a、4bからなるU字形の鉄硅化物熱電発電素子4（以下熱電発電素子）とからなり、該放熱ケース1の上板1aと底板1bとの間に、放熱板3上に低温側端部が載置された熱電発電素子4を耐熱ガスケット5を介して挟み込み、上板1aと底板1bを貫通するビス6a、スプリング6bおよびナット6cによって圧着固定したものである。

前記放熱ケース1は、第5図にその展開図を示すごとくビス挿通孔h<sub>1</sub>を有する主部1bmと外部接続用の端子接続孔t<sub>1</sub>を具えた2つの接続片1bsとからなるT字形の底板1bと、この底板

られる。

次に、この熱電発電装置の製造方法について説明する。

まず、U字形の鉄硅化物熱電発電素子4の低温側端部4a、4bにホウ硅酸鉛ガラス粉末とパラジウムを10重量%含有する銀-パラジウム金属粉末とを10:90の混合比で混合したものに、更に30重量%の有機ビヒクルを添加してなる導電性ペーストをディップ法により、塗布し、80~150℃で30分間乾燥した後、700℃で30分間焼成することにより導電性被膜4cを形成する。

また、ビス挿通孔h<sub>3</sub>および端子接続孔t<sub>2</sub>を穿孔すると共にT字形に切断されたアルミナセラミック板に、厚膜法により、タングステンパターンを形成した後、これにニッケルメッキを行ない、電極配線パターン2としてのハの字状のパターンを形成し、放熱板3を形成する。

続いて、ステンレス板を第5図に示す如く切断し、ビス挿通孔h<sub>1</sub>および端子接続孔t<sub>1</sub>を穿孔

1bの主部に延設され、該接続片よりも内方に相対向して配設された第1および第2の側板1c、1dと、中央にビス挿通孔h<sub>2</sub>を有する上板1aと該上板1aに延設され、空気穴ahを有する第3の側板1eとから構成されており、これらの各面は熱的に接触するように組立てられている。

また、前記放熱板3は前記放熱ケースの底板上に重ねられ、底板1bに穿孔された挿通孔h<sub>1</sub>および端子接続孔t<sub>1</sub>に対応する位置に夫々ビス挿通孔h<sub>3</sub>および端子接続孔t<sub>2</sub>を有している。また、2つの電極配線パターン2は、一端部が端子接続孔t<sub>2</sub>を囲み、外部接続端子を構成すると共に、他端部には夫々熱電発電素子の低温側端部4a、4bが融着されるようにハの字状に形成されており、第1図に示す如く外部接続端子は放熱ケースから露呈し、ビス止めによって外部の圧着端子に接続される。

更に、電極配線パターン2と低温側端部4a、4bの導電性被膜4cとは、これらの間に半田シート7を挟み加熱することにより融着固定せしめ

した後、折り曲げることによって、底板1bおよび第1、第2の側板1c、1dを形成する。

更に、同様にステンレス板を切断し、ビス挿通孔h<sub>2</sub>を穿孔した後、L字形に折り曲げ、上板1aおよび第3の側板1eを形成する。

そして、前記底板1b上に、順次前記放熱板3、半田シート7、熱電発電素子の低温側端部4b、4c、耐熱性のガスケット5、上板1aを重ね、スプリング6bの挿通されたビス6aを上板1aのビス挿通孔h<sub>2</sub>から底板1bのビス挿通孔h<sub>1</sub>まで貫通せしめ、ナット6cによって締結する。

最後に、全体を半田シート7が溶融する程度に無酸化雰囲気中で加熱し、電極配線パターン2と低温側端部4a、4bとを融着する。

このようにして形成された熱電発電装置では、鉄硅化物熱電発電素子の低温側端部の導電性被膜4cが極めて密着性良くかつ電気的接合性も良好に形成されており、半田にもおかされることなく、信頼性の高いものとなっている。

また、この装置では低温側端部と電極配線パタ

ーンとは融着されておりまた接着剤等を使用することなく、圧着によって補強されるため、電気的接触性が良好である上耐熱性も良好で、低温側端部は半田材料を適宜選択すれば300℃程度の高温にも耐え得、極めて信頼性の高いものとなっている。

また、放熱ケースは、放熱板に圧着されており、熱接触性が良好で、放熱効率も極めて高いものとなっている。

更に、外部の回路部品との接続がビス止めによって行なわれるため、装着の作業性が良い。

製造に際しても、組立てが極めて容易であり、ビス1本で組立てることができるため、作業性が極めて良好である。

なお、実施例においては、熱電発電素子と電極配線パターンの溶着に半田シートを介在せしめたが、必ずしもその必要はなく、クリーム半田を塗布してもよいし、また融着可能なように電極配線パターンと、該熱電発電素子の低温側端部を被膜する導電性被膜との融着材料および加熱温度を適

宜選択すればよい。

また、低温側端部にこの導電性ペーストを塗布し、乾燥した後、放熱板上の配線パターン上にこの陰極側端子および陽極側端子を載置し、加圧しつつ焼成して、焼成と同時に配線パターン上に各端子を熱圧着する方法をとるようにしてもよい。

更に、放熱板上への電極配線パターンの形成についても、実施例に示したように、タングステン(W)のパターンを厚膜法によって形成した後、ニッケルメッキを行なう方法の他、モリブデン-マンガン(Mo-Mn)あるいは銅(Cu)の厚膜法による方法でもよくまた、金属蒸着膜の形成後にメッキ法により所定の膜厚の金属膜を形成した後、フォトリソ法等によってパターンニングしたり、あるいは、銅の薄板を所望のパターン形状に打ち抜き加工し、これをセラミック基板上に直接固着せしめる等の他の方法も有効である。

更にまた、耐熱性のガスケットを介在せしめることにより、熱電発電素子と放熱ケースの上板との絶縁および圧着効果を高めるのに有効であるが

これに代えて、上板の内側に絶縁性の被膜を形成したものを用いても良いが、放熱ケースに電気的絶縁性をもつ材料を使用する場合はこれらは不要となる。

加えて、実施例に示したように放熱ケースに穿孔した空気孔a hの存在により通気性が高まり効率が高められるが、放熱ケースの形状および材質については、必ずしも実施例に限定されることなく、適宜変更可能である。

#### 〔効果〕

以上説明してきたように、本発明によれば、熱電発電素子の低温側端部を導電性被膜で被覆するに際し、パラジウムと銀を主成分とする金属粉末とホウ珪酸系ガラス粉末とを有機ビヒクルに混練してなる導電性ペーストを塗布し焼成する方法を用いるようにしているため、接合性が高く、電気的特性も良好で半田くわれ現象もなく、信頼性の高い熱電発電素子を提供することができる。

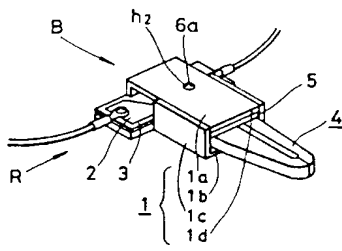
#### 4. 図面の詳細な説明

第1図は、本発明実施例の熱電発電装置の全体斜視図、第2図は、同装置の分解説明図、第3図および第4図は、夫々第1図のRおよびB方向からの側面図、第5図は、放熱ケースの底板および第3の側板を展開した状態を示す図、第6図は、従来例の熱電発電装置の一例を示す図である。

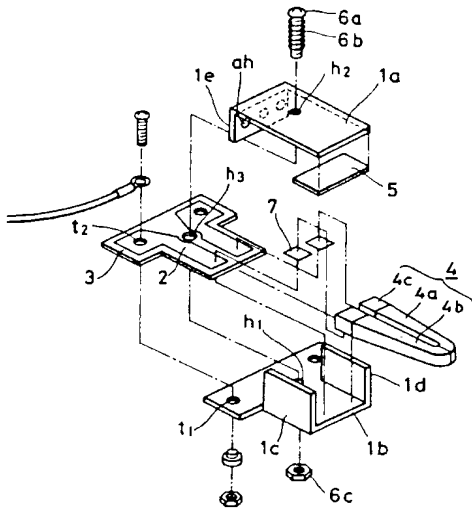
1…放熱ケース、1a…上板、1b…底板、1c…第1の側板、1d…第2の側板、1e…第3の側板、h<sub>1</sub>、h<sub>2</sub>、h<sub>3</sub>…ビス挿通孔、t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub>…端子接続孔、2…電極配線パターン、3…放熱板、4…熱電発電素子、4a、4b…低温側端部、4c…導電性被膜、5…耐熱性のガスケット、6a…ビス、6b…スプリング、6c…ナット、7…半田シート。

特許出願人 有限会社日産フエロ電子

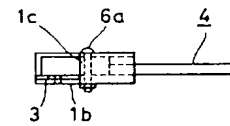
小松エレクトロニクス株式会社



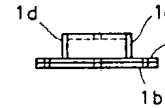
第 1 図



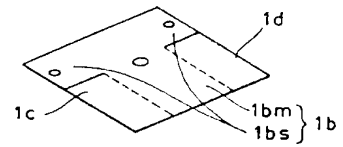
第 2 図



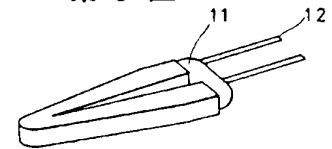
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 山 田 迪 夫 千葉県船橋市坪井町722番地 1 有限会社日産フエロ電子  
内